

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-217476

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 23 C 16/54  
16/56  
H 01 L 21/20  
21/205  
31/04

識別記号

庁内整理番号

8722-4K  
8722-4K  
7739-5F  
7739-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)8月30日

7522-5F

H 01 L 31/04

V

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 被膜形成方法

⑯ 特 願 平1-323427

⑰ 出 願 昭54(1979)8月16日

⑱ 特 願 昭57-192055の分割

⑲ 発 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号  
⑳ 出 願 人 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

被膜形成方法

### 2. 特許請求の範囲

複数の反応室と、前記複数の反応室空間にそれらを大気にもれさせることなく基板を移動させる搬送手段と、前記反応室に反応用気体を導入させる手段と、前記反応室の気体を排気させる手段と、前記反応室の基板を加熱させる手段と、前記反応用気体にそれを分解、活性化させる誘導エネルギーを供給させる手段とを有する被膜形成用装置を用い、前記複数の反応室で、基板に対し、互いに異なる材料または特性を有する被膜を形成させる被膜形成処理を、それぞれ各別に独立して行わせる工程と、その工程の後、一つの反応室にある基板を、他の一つの反応室に移動させる工程と、前記被膜形成処理の後前記被膜に対して光アニールを行う工程とを有することを特徴とする被膜形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、気相法により半導体または導体の被膜を基板上に作製する方法に関する。

本発明は、半導体特に珪素を主成分とする被膜を作製した後、この被膜中に活性状態の水素をヘリウムまたはネオンとともに充満するため誘電エネルギー(高周波またはマイクロ波エネルギー)により化学的に活性の状態の水素またはヘリウム雰囲気中に半導体被膜が形成された基板を浸す方法に関する。

従来、珪素を主成分とする被膜特に珪素の被膜を作製しようとした場合、気相法特に減圧気相法が知られている。この減圧気相法は本発明人の発明になるもので、特公昭 51-1389号にすべて記されている。しかしこの減圧気相法は多数の基板上に大面積に均一な膜厚の被膜を作製しようとするものであって、珪化物気体特にシランを0.1~10 Torrの減圧状態で熱分解により基板上に形成させようとするもので、被膜の形成に必要な温度は600~800℃の高温であった。しかしこの高温処理は基板が半導体シリコンまたは珪素の化合物である

酸化珪素、窒化珪素等の耐熱セラミック材料にあっては許容されるが、基板がエポキシ、ガラス等の有機物または熱膨張係数がある程度有していて大型のわれやすい基板（例えばガラス）またはこの基板上に導電性被膜をコーティングした基板を用いる場合には、きわめて大きな欠点となった。

また他方被膜の作製温度は室温～300℃の低温であるが、一枚のみの基板で且つその上に形成された被膜もきわめて不均質な膜厚を有する方法としてグロー放電法が知られている。

これは～2cm角または～3cm直径の基板を0.01～10Torr特に0.1～1Torrに減圧した雰囲気にし、珪化物気体特にシランをこの反応炉に導入し且つその際基板の近傍が誘導炉によりグロー放電させることにより珪化物気体を活性化させ基板上に被膜化させるものである。

しかしこの場合被膜中に水素を多量に混入させる必要があるため、キャリアガスは100%の水素であり、またシランも100%または水素、窒素、アルゴンガスにて希釈したポンプを用いる方法が

知られている。

しかし本発明には多量生産が可能であり且つ基板は10～10cm角の大面积に均質に被膜を形成させること、およびこの被膜の作製に必要な基板温度は室温～400℃で可能なことを大きな特徴としている。

このために本発明は反応性気体の化学的活性化または反応を基板より離れた位置で行ない、且つその活性状態の持続をこの反応性気体をヘリウムまたはネオンでつつむことにより保持し且つこのヘリウムまたはネオンが反応性気体の被形成面上で均一に被膜化させる作用を実験的に見出した。

以下に実施例を図面に従って説明する。

#### 「実施例1」

基板は導体基板（ステンレス、チタン、窒化チタン、その他の金属）、半導体（珪素、炭化珪素、ゲルマニウム）、絶縁体（アルミナ、ガラス、エポキシ、ポリイミド樹脂等の有機物）または複合基板（絶縁基板上に酸化スズ、ITO等の透明

導電膜等が形成されたもの、絶縁基板上に選択的に導体電極が形成されたもの、基板上にPまたはN型の半導体層が単層または多層に形成されたもの）を用いた。本実施例のみならず本発明のすべてにおいてこれらを総称して基板という。もちろんこの基板は可曲性であっても、また固い板であってもよい。

第1図において基板1はボート（例えば石英）2に対して調立させた。

基板は200μmの厚さの10cm角を本実施例において用いた。この基板を反応炉3に封じた。この反応容器は1～100MHz、例えば13.6MHzの高周波加熱炉4からの高周波エネルギーにより反応性気体および基板を励起、反応または加熱できるようにしている。さらにその外側に抵抗加熱によるヒータ5を設置している。排気は6よりバルブ7を経て、真空ポンプ8を経てなされる。反応性気体は9の入口に到るが基板より離れた位置にて高周波誘導エネルギー10、ここでは1～10GHz、例えば2.46GHzのマイクロ波エネルギーにより化学的に活性

化分解または反応させている。この10の部分の容器7にて反応性気体である珪素の化合物例えばシラン( $\text{SiH}_4$ )、ジクロールシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )また必要に応じて混入されるPまたはN型不純物、さらにまたはゲルマニウム、スズ、鉛、さらにまたは窒素または酸素を含む反応性気体とを完全に混合した。加えて本発明においてはヘリウムまたはネオンを5～99%特に40～90%に混入させた。ここで高周波エネルギー10により化学的にこれらの反応性気体を活性化させ、さらに一部を互いに反応させている。

反応系3（容器7を含む）は $10^{-3}$ ～ $10^3$ Torr特に0.01～5Torrとした。化学的活性を被形成面より離れて行なうに関しては、本発明人による気相法で提案した触媒を用いる方法がある。

例えば特公昭49-12033号、特公昭53-14518号、特公昭53-23667号、特公昭51-1389号を参照されたい。本発明はかかる触媒気相法による活性化を積極的に高周波誘導エネルギーを利用して実施し、これにより化学的活性化または物理的な励起をよ

り完全なものにさせたものである。

反応性気体は珪化物気体14に対してはシラン( $\text{SiH}_4$ )、ジクロールシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )、トリクロールシラン( $\text{SiHCl}_3$ )、四塩化珪素( $\text{SiCl}_4$ )等があるが、取扱いが容易なシランを用いた。価格的にはジクロールシランの方が安価であり、これを用いてもよい。

P型の不純物としてボロンをジボラン15より $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$ の濃度になるように加え、またN型の不純物としてはフォスヒン( $\text{PH}_3$ )を $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$ の濃度になるように調整して用いた。アルシン( $\text{AsH}_3$ )であってもよい。キャリアガス12は反応中はヘリウム(He)またはネオン(Ne)またはこれらの不活性気体に水素を5~30%混入させて用いたが、反応開始の前後は低価格の窒素(N)を液体窒素により利用した。

さらに添加物であるスズ(Sn)、ゲルマニウム(Ge)、炭素(C)、窒素(N)、鉛(Pb)はそれらの水素化合物または塩化物の気体を13より導入した。これらの反応物が室温付近にて液体の場合はヘリウ

ムでも±2%以内であった。参考までにこのキャリアガスを同量の窒素とした時には23となり、ほとんど被膜が形成されなかった。またヘリウム中に水素( $\text{H}_2$ )を15~30%添加すると、被膜の均一度は±3~4%と悪くなった。基板より離れてマイクロ波エネルギーを加えた場合22に対し、高周波エネルギーを4により加えても21とあまり成長速度は増加しなかった。

ヘリウムまたはネオンをキャリアガスとして形成された被膜は温度が室温~400℃と低いため多結晶またはアモルファス構造の非単結晶構造を有している。

この非単結晶構造は一般に多数の不對結合手があることが知られており、例えば本発明装置においてキャリアガスを窒素とした時、その再結合中心の密度は $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と多い。しかしこのキャリアガスをヘリウムまたはネオンとすると、これらのガス特にヘリウムは被膜中を自由に動き得るため、不對結合手は活性化されそれぞれを共有結合して中和される効果があった。そのため

ムによりこの液体をバブルして気化しそれをヘリウムにより反応系3に導入させた。

反応系は最初容器の内壁に付着した酸素等を80~1200℃に5により加熱して除去し、その後排気口側より基板1を挿着したポート2を容器3に入れた。この後この容器3を真空系8により真空引きし、 $10^{-3} \text{ Torr}$ にまでした。さらにしばらくの間ヘリウムまたはネオンを12より流し、反応系をバージした。また高周波エネルギーを容器7に印加し、さらに反応性気体を13,14,15,16より必要量、容器7に導入して完全に混合した。その後反応炉3に導いた。この時10~300Wの高周波エネルギー4により助起または活性化を助長させてもよい。

被膜の成長速度は第2図に示してある。図面より明らかなごとく、反応性気体を被形成面より10cm~3m例えば1m近く離してもキャリアガスを全導入ガスの5~99%例えば70%のヘリウムまたはネオンとする場合は被膜が曲線22のごとくに形成され、この被膜の均一度は形成された膜厚が5000Åにてはロット間、ロット内のいずれにおい

密度は $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と下げることができた。

しかしこの際も半導体として用いようとするときこの密度を $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に下げることがある。このため一般に被膜形成を水素をキャリアガスとしてこの水素を活性化し、この水素と不對結合手とを結合させて中和する方法が知られている。しかしこの水素をヘリウムのかわりにキャリアガスとして用いると被膜の均一度がきわめて悪くなり、第1図の装置と同一条件では±8%になってしまった。

このため本発明においてはキャリアガスはヘリウムまたはネオンとして均一な被膜を作製し、さらにこの被膜を作製してしまつた後、同一反応炉または異なった反応炉にて水素または水素にヘリウムを混入したガスを化学的に誘導エネルギーにより活性化した。第1図の装置においては高周波誘導炉4により実施した。この時誘導エネルギーは基板に直角方向に向かせ水素またはヘリウムの基板内への注入・中和を助長させると好ましかった。もちろんこの半導体層をレーザまたはそれ

と同様の強光エネルギー（例えばキセノンランプ）により光アニールを行ない、この非単結晶半導体を単結晶化し、さらにこの単結晶化を行なった後またはこの光アニールと同時に、この誘導エネルギーを利用した水素、ヘリウムによる中和はきわめて効果が著しい。

特にキャリア移動度はレーザアニールにより10～100倍になり、ほぼ単結晶の理想状態に近くなった。しかしこの単結晶化はそれだけでは再結晶中心の密度を $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ にすることができず、 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ にとどまった。そのためこのレーザアニールの後のまたは同時に行う誘導エネルギーアニールは理想的な単結晶半導体を作るのに大きな効果があった。

その結果P型またはN型の半導体としての被膜を単層に作ることも、PN接合PIN接合、PNPN接合、PNPNPN……PN接合等を多重に自由に作ることもできた。このため、本発明方法により作られた被膜は半導体レーザ、発光素子さらにはまたは太陽電池等の光電変換素子への応用が可

統的に形成するための装置である。

すなわち多数の大型の基板を表裏に重ね合わせ、対になって配列した被形成体に対し均一に被膜を形成するために、本発明によって基板より離れた位置で反応性気体を反応または活性化させ、かつこの反応または活性状態の反応生成物または反応性気体をその状態を持続させつつ被形成面にヘリウムまたはネオンのごとき電離電圧の高い（24.19eV、21.59eV）キャリアガスで搬送することがきわめて重要である。

この装置は30の入口側より基板上に基板31、31'を挿着し、チャンバー44の開閉にて容器45に移動させたものである。本発明の実施例においては、2つの基板の裏面を重ね合わせた構造にして反応生成物にとって実効的な被形成面を2倍に拡大して反応性気体の実質的な使用量を1/2にした。

この後この基板に対しすでに実施例1で記した反応性気体40、41、42をバルブ38を開閉して励起室32に導入する。この32においては高周波誘導エネルギー33により反応性気体およびキャリアガスを

能になった。もちろんMIS型電解効果トランジスタまたは集積回路等にも応用でき大きな価値を有している。

第1図のマイクロ波を利用する時は、マイクロ波のエネルギーはマグネトロン等を利用する。しかし強いエネルギーを出すことが実用上困難であるため、工業生産においてはこの基板より離れた位置での活性化を1～100MHzの高周波誘導エネルギーを用いて実施してもよい。

基板より離れた位置での高周波エネルギーによる反応性気体の活性化、励起、または反応は0.5～3m特に1～1.1m近く離れていても系の圧力が0.01～10Torrであればほとんど減少することはなかった。

#### 「実施例2」

実施例2を第3図に従って説明する。

この図面はPN接合、PIN接合、PNPN接合PNPNPN……PN接合またはMIS構造のショットキ接合等の基板上の半導体に異種導電型または同種導電型の半導体層を多層に、自動かつ連

化学的に励起、活性化または反応せしめ、その後ホモジナイザ34を経て容器45に導入させる。この容器には基板31が挿着されており、必要に応じてこれが毎分3～30回転例えば6回/分で、第3図の50、50'のごとき方向に回転させ、反応性気体の導入部のバラツキを実効的に除去して均一化をしている。これは形成される被膜の均一度を高めるためである。

さらにこの基板は高周波誘導エネルギー35により反応、励起され、不要の反応生成物およびキャリアガスは真空ポンプ36より排気される。この排気37はその後不純物および反応生成物の残余をフィルタ、トラップにより排除し、ヘリウム等のキャリアガスを純化装置にて純化し、再度キャリアガスとして40に導入される閉ループで構成させている。このことは排気37'、37''、37'''においても同様である。

以上のようにして系Iにおいての所定の厚さの珪素例えば10Å～10μの珪素を主成分とする被膜が形成され、かつその場合においてI型、P型ま

たはN型の導電性を示す不純物が被膜生成と同時に基板上にディポジットして被膜中に混入される。

系Ⅰ処理が終わった後、この系の反応性気体および飛翔中の反応生成物を排気・除去した。この後系Ⅱに基板を植立しているポートを移動させる。この移動において系Ⅰ、系Ⅱの容器の圧力は同一でなければならない。この後系Ⅱにおいても系Ⅰと同様に珪素を主成分とする被膜が設計に従って形成される。この時系Ⅱの基板は系Ⅲに、系Ⅲの基板は系Ⅳに系Ⅳの基板は出口59に移動する。

このそれぞれの系Ⅰ～ⅣはP型の被膜形成、I型被膜形成（不純物が人為的に混入していない状態）、N型被膜形成及び誘導アニールの系を示している。しかし接合をPINではなく、PN、PIIN、PNPN等々の接合に、それ等の面を基板表面に概略平行として作る場合は、その場合に従って系の数を増加または減少させる。

本発明においては、基板の被膜表面に平行に同一の化学量論に従った被膜が構成され、不純物の量もその種類如何にかかわらずまたGe、Sn、Pb、

$-x$  ( $0 < x < 1$ )、鉛を添加して $Si_xPb_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )、酸素を添加して $SiO_{2-x}$  ( $0 < x < 2$ )、炭素を添加して $Si_xC_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )のごとき混合物を作製してもよいことはいうまでもない。またこれらのxの値によってはSiのみではなく、Ge、Sn等が形成されることもありうる。またこれらの半導体に対し、PまたはN型の不純物を同時に混入させることも、その目的によってなされ、特にP型の不純物としてBに加えて導電性不純物のIn、Znを添加し、またN型の不純物としてのPに加えてSb、Te、またはSeを添加し不純物の活性度を向上させてもよい。

本発明においてキャリアガスとしての不活性ガスはヘリウムまたはネオンに限定した。それはヘリウムの電離電圧が24.57 eV、ネオンのそれが21.59 eVであり、その他の不活性気体であるAr、Heが10～15 eVと前二者に比べて小さい。その結果このHeまたはNeが電離状態を長く持続し、かつその所有する活性エネルギーが大きい。その結果HeまたはNeが被形成面上での反応生成物の被膜化に際

N、O、C等の添加物の量も、面方向に均一である。しかし被膜の形成される方向に、 $E_g$ （エネルギーバンドギャップ）をIn、Ge、C、N、Oの量、種類を変えることにより制御することが可能であり、これもまた本発明の大きな特徴である。またこの場合、添加物の量をパルプ38、38' によって変えることによりエネルギーバンドギャップを連続して変化させることができる。

以上のごとく本発明においては、炭化珪素を基板の被形成面上に形成させるにあたり、基板より離れた位置で反応性気体を化学的に活性化、助起または反応せしめ、またこの離れた位置において、珪素または不純物、添加物を化学量論的に十分混合した。その結果形成された被膜中に特定の材料が遍在しいわゆる塊状のクラスタが存在しないような被膜を形成した。これも本発明の特徴である。

本発明の実施例においては珪素を主体として記した。しかしこの珪素に対し窒素を添加して $Si_xN_{4-x}$  ( $0 < x < 4$ )、ゲルマニウムを添加して $Si_xGe_{4-x}$  ( $0 < x < 1$ )、スズを添加して $Si_xSn_{4-x}$

し、均一な被膜化をさせ、かつ反応性気体の実質的な平均自由行程を大きくさせているものと推定される。これらは実験事実より得られたもので、特にヘリウムは本発明装置のごとく大型の10～30 cm角の基板上に半導体被膜を均一に作製せんとした時、反応性気体を離れた位置で活性に必要なチャンバを実用上許容できる程度に小さく作っても均一度が高い被膜が得られるという大きな特徴を有している。一

さらにまた本発明の実施例においては、被膜は半導体であることを主として記している。しかしこの被膜は導体特に透明電極を構成させるスズ、インジウムまたはアンチモンの酸化物または窒化物を一重または多重に形成させるための被膜形成に対しても有効である。その時はそれらのハロゲン化物、例えば塩化スズ( $SnCl_4$ )、塩化インジウム( $InCl_3 \times 1/2 H_2O$ )の液体をヘリウムにてバブルし、気化、霧化した反応性気体を高周波誘導炉にて化学的に活性化して、さらにそれより離れた位置にある被膜表面上に被膜として作製してもよ

い。

特に太陽電池等の光を利用する半導体装置の一方または双方の電極を作製する場合には、本発明によって半導体層を形成する前または半導体層を本発明方法により形成した後に透明の導電性被膜を連続的に形成することによって、その電極を作製することが可能であり、このようにすれば、電極を工学的に一貫した流れ作業が可能になる。

また透明の導電性被膜として酸化物ではなく窒化物例えば窒化チタン、窒化タンタル、窒化スズ等を用いてもよい。この時は反応性気体として塩化物のチタン、タンタル、スズ等とアンモニアのごとき窒化気体とを反応させればよい。

基板としては実施例1で述べた以外のGaAs、GaAlAs、BP、CdS等の化合物半導体でなるものとしてもよいことはいうまでもない。

本発明で形成された半導体または導体被膜特に珪素を主成分とする半導体被膜に対しフォトリソ技術を用いて選択的にPまたはN型の不純物を注入または拡散してPN接合を部分的に作り、さ

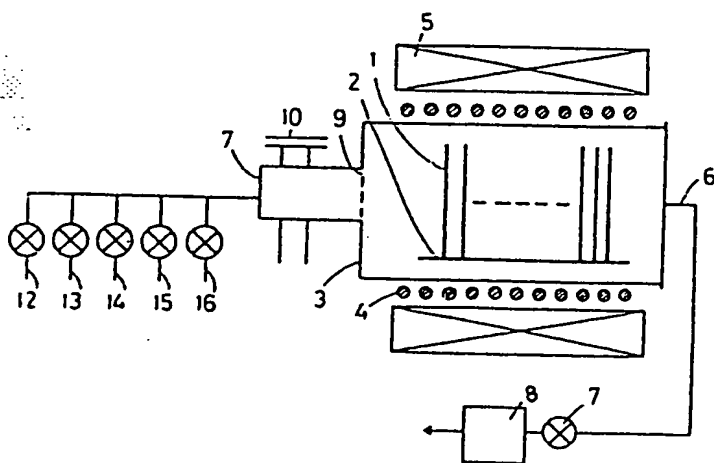
らに必要に応じて部分的にレーザアニールを施して、この接合を利用したトランジスタ、ダイオード、可視光レーザ、発行素子または光電変換素子を作ってもよい。特にエネルギーバンドギャップをW-N (WIDE TO NARROW) 構成 (W側を2~3eV、N側を1~1.5eV) とした。PIN、MIPN接合、PNPN接合、MIPN接合型構成とし、その上面に本発明による透明の導電性電極を形成し、これを反射防止膜の効果もかねさせてもよい。このようにすれば光電変換効率を15~30%にまで向上させることができ、工業的に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

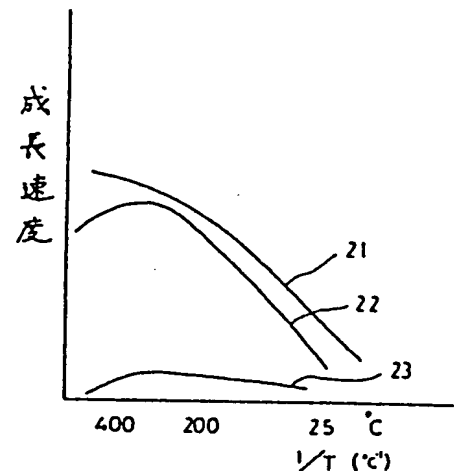
第1図は本発明の半導体被膜特に珪素被膜を形成するための製造装置の実施例である。

第2図は本発明の方法によって得られた被膜の特性である。

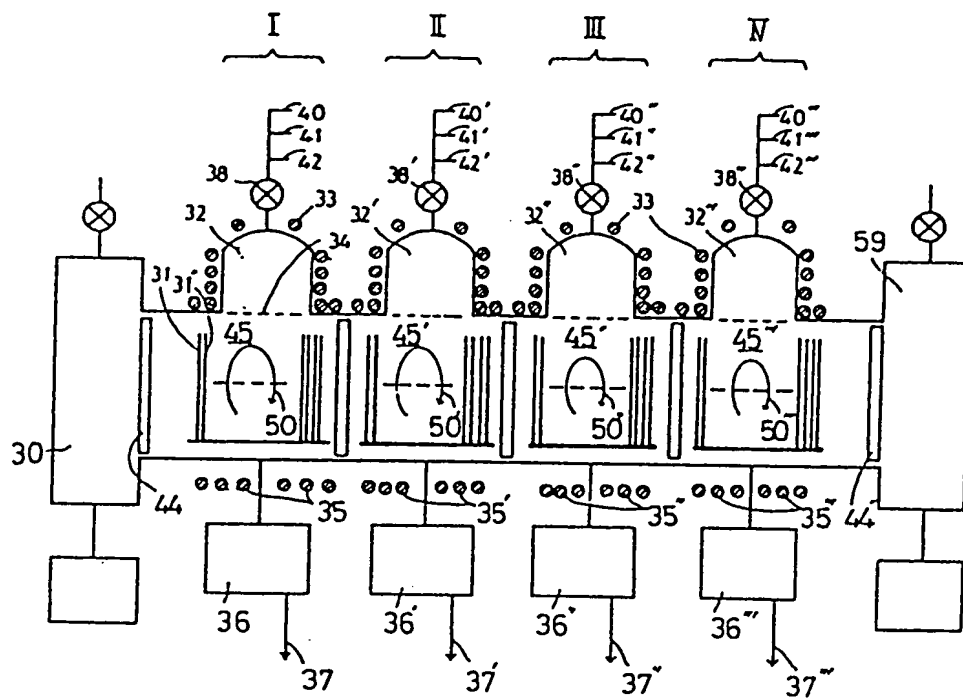
第3図は本発明を実施する他の製造装置の例である。



第 1 図



第 2 図



第 3 図